

University of Groningen

## Eenvoudige seleninezuren en seleninecarbonzuren

van Dam, Wolter

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1930

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

van Dam, W. (1930). Eenvoudige seleninezuren en seleninecarbonzuren. Groningen: Noordhoff Uitgevers.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

**Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## SAMENVATTING DER RESULTATEN

Als anorganische grondstof diende het *kaliumdiselenide*  $K_2Se_2$ . Seleenwaterstof werd synthetisch uit de elementen bereid en onmiddellijk gebruikt tot verzadiging van sterke kaliloog (5 n.). Natronloog is minder geschikt wegens de geringere oplosbaarheid van natriumselenide.

De oplossing van het kaliumhydroselenide werd geneutraliseerd met kaliloog en geschud met de aequivalente hoeveelheid selenium, waardoor een oplossing van het kaliumdiselenide ontstond.

Deze oplossing werd voor de verschillende reacties gebruikt. Met dimethylsulfaat en diaethylsulfaat gaf zij *diselenoethers*  $RSeSeR$ , nl. dimethyldiselenide en diaethyldiselenide. Bij verwarming werd ook de tweede functie van deze tweewaardige esters benut. Voor de omzetting zijn ook de alkylbromiden te gebruiken; met behulp van aethyl-, n-propyl- en n-butylbromide werden diaethyl-, dipropyl- en dibutyldiselenide bereid. Van deze reeks diselenoethers werden de eerste drie termen reeds vroeger verkregen, de dimethylverbinding was echter niet in zuiveren toestand bekend.

De oxydatie der diseleenverbindingen door salpeterzuur beantwoordde aan de gestelde verwachtingen. In tegenstelling met de vroegere onderzoekingen, waarbij dimethyl- en diaethyldiselenide werden behandeld met sterk salpeterzuur, werd thans voor de oxydatie gebruikt verdund salpeterzuur, waardoor de vorming van selenigzuur werd vermeden. De meest gunstige reactietemperatuur lag tusschen 40 en 50°, terwijl door snel roeren een regelmatige ontwikkeling van stikstofoxyde werd bewerkt.

De aldus verkregen *alkylseleninezuren*  $RSeO_2H$  geven goed gekristalliseerde loodzouten, die in koud water zeer weinig, in warm iets beter oplossen. Door ontleding der loodzouten met verdund zwavelzuur en concentreren van het filtraat in vacuo boven zwavelzuur, konden de vrije alkylseleninezuren in gekris-



talliseerden toestand worden afgezonderd. Boven hun smeltpunt verhit, worden de zuren ontleed bij een temperatuur, wisselende van 120—140° voor de vier onderzochte termen.

Met baryt ontstaan de uitmuntend oplosbare, watervrij kristalliseerende baryumzouten.

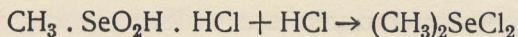
De alkylseleninezuren zijn in waterige oplossing gedissocieerd in waterstof- en seleninaat-ionen. De electrolytische *dissociatie-constanten* van de vier alkylseleninezuren werden bepaald zoowel door potentiometrische titratie, als door meting van het electrisch geleidingsvermogen bij verschillende verdunningen. Om het moleculair geleidingsvermogen bij oneindige verdunning te leeren kennen, werd de snelheid van het aethaanseleninaat-ion in een oplossing van het baryumzout bepaald.

De alkylseleninezuren zijn zeer zwakke zuren; de dissociatie-constanten zijn ongeveer driemaal zoo klein als die der overeenkomstige carbonzuren.

De alkylseleninezuren geven met sterke zuren *molecuulverbindingen*. De hydrochloriden van methaan- en aethaanseleninezuur waren al bekend. Behalve anorganische zuren werden ook eenige organische sulfozuren in het onderzoek betrokken. Van elk der vier alkylseleninezuren werden met een zevental verschillende zuren molecuulverbindingen verkregen.

Deze verbindingen worden in verdunde waterige oplossing vrijwel volledig gesplitst in het seleninezuur en het sterke zuur; bij concentreeren der oplossing kristalliseeren ze echter onveranderd weer uit.

Het methaanseleninezuurhydrochloride, met een overmaat zoutzuurgas behandeld, ging over in het *dimethylseleendichloride*, dat geïdentificeerd werd door een volledige analyse en door vergelijking met een uit den dimethylselenoether verkregen synthetisch product. Deze merkwaardige reactie loopt vermoedelijk over verschillende fasen, want het seleenatoom wordt gemethyleerd:



Dit dimethylseleendichloride wordt evenals het hydrochloride van methaanseleninezuur door water ontleed onder afsplitsing van zoutzuur; de dissociatiegraad is echter in dit geval kleiner.



Bij concentreeren der waterige oplossing komt het onveranderd weer te voorschijn.

De verbindingen der seleninezuren met sterke zuren werden opgevat als zouten van een hypothetisch orthoseleninezuur  $RSe(OH)_3$ . Dit amphotere hydroxyde is monovalent ten opzichte van zuren en basen.

De reactie van kaliumdiselenide met gehalogeneerde carbonzuren gaf de *diseleendicarbonzuren*,  $CO_2H.C_nH_{2n}.Se.Se.C_nH_{2n}.CO_2H$ . Aldus ontstonden diseleendiazijnzuur,  $\alpha$ -diseleendipropionzuur,  $\beta$ -diseleendipropionzuur,  $\alpha$ -diseleendiboterzuur en  $\alpha$ -diseleendivaleriaanzuur; bij den aanvang van het onderzoek was hiervan slechts het eerstgenoemde in de literatuur beschreven.

De oplosbaarheid dezer zuren in water is, behalve voor den eersten term, gering; met stijgend molecuulgewicht neemt zij snel af. Het  $\beta$ -diseleendipropionzuur is veel minder oplosbaar dan het  $\alpha$ -isomeer. Doordat de zuren uit de oplossingen in water of organische oplosmiddelen zeer langzaam kristalliseeren en zich vaak eerst in vloeibaren vorm afscheiden, zijn ze moeilijk in zuiveren toestand te krijgen. Inmiddels heeft Arne Fredga (l.c.) enkele dezer zuren in zuiveren gekristalliseerden vorm bereid.

Daar de zuivering van de zuren vrij veel verlies van materiaal ten gevolge heeft, werd naar een meer practische identificatie omgezien. Hiertoe leenen zich bij uitstek de chininezouten, die gemakkelijk door hun smeltpunt en kristalwatergehalte worden gekenmerkt.

Uit de diseleendicarbonzuren ontstaan, door oxydatie met verdund salpeterzuur, de *seleninecarbonzuren*. Aldus werden bereid de eerste vier termen der  $\alpha$ -reeks en bovendien het  $\beta$ -seleninepropionzuur.

Deze zuren geven moeilijk oplosbare loodzouten. Door ontleding van deze zouten met verdund zwavelzuur werden de vrije zuren in waterige oplossing verkregen. Bij concentreeren dezer oplossingen in vacuo boven zwavelzuur, vond bij al de onderzochte  $\alpha$ -seleninecarbonzuren een ontleding plaats, waarbij zich seleen afscheidde. Geen dezer zuren werd dan ook kristallijn verkregen.

Bij neutralisatie der zure oplossingen met baryt en concen-



treeren onder verminderden druk bij een temperatuur van 50° of in vlakke schalen bij de gewone temperatuur, ontstonden de baryumzouten der  $\alpha$ -seleninecarbonzuren, kristalliseerend met twee moleculen water. Het selenineazijnzuurbaryum scheidde zich in goed gevormde trikliene kristallen af.

De  $\alpha$ -seleninecarbonzuren werden gekenmerkt door de smeltpunten en het kristalwatergehalte hunner dichininezouten.

Het  $\beta$ -seleninepropionzuur scheen aanmerkelijk bestendiger dan het  $\alpha$ -isomeer. Uit een geconcentreerde oplossing in water scheidde het zich in naaldjes af.

Van de vier onderzochte  $\alpha$ -seleninecarbonzuren werden de drie splitsbare *optisch actief* verkregen door kristallisatie der dichininezouten.

Neutralisatie der actieve zuren doet de rotatie niet omkeeren, zooals bij vele sulfocarbonzuren was waargenomen.

Bij gewone temperatuur vertoonen de zouten in neutrale oplossing geen *racemisatie*. Evenmin trad *racemisatie* op bij toevoeging van zwavelzuur. Maar na toevoeging van zoutzuur werd een geleidelijke verandering der draaiing waargenomen.

Merkwaardigerwijze werd de oplossing niet inactief, zooals men bij een *racemisatie* zou verwachten. Het aanvankelijk linksdraaiende seleninepropionzuur werd ten slotte driemaal zoo sterk rechtsdraaiend. Neutralisatie der oplossing deed weer een linksdraaiing ontstaan. De snelheid der rotatieverandering was afhankelijk van de concentratie van het aanwezige zoutzuur.

Dezelfde reactie vertoonden broomwaterstofzuur en joodwaterstofzuur; ze is specifiek voor de halogeenwaterstofzuren en niet voor waterstofionen. Aangetoond werd, dat de rotatieverandering werd veroorzaakt door reductie van l-seleninepropionzuur tot d-diseleendipropionzuur.

Deze reductie verloopt quantitatief onder invloed van joodwaterstofzuur; met zoutzuur echter voor ruim de helft. Dit werd bewezen, doordat oxydatie van de met joodwaterstof gereduceerde oplossing de oorspronkelijke rotatie teruggaf, terwijl na reductie met zoutzuur, gevolgd door oxydatie, slechts 60 tot 70% van de aanvangsrotatie werd bereikt.

Een dergelijke reactie met halogeenwaterstofzuren vertoonen



ook d-selenineboterzuur en l-seleninevaleriaanzuur; er ontstaan d-diseleendiboterzuur en l-diseleendivaleriaanzuur. Aldus blijkt tevens de samenhang tusschen de antipoden der beide reeksen.

Voor de *diseleendicarbonzuren* volgt de moleculaire rotatie uit de beschreven proeven. Deze is zeer hoog, b.v. de moleculaire rotatie van het ongedissocieerde d-diseleendipropionzuur bedraagt 932°; de rotatie van het tweewaardige ion is veel kleiner.

Een *kinetisch onderzoek* van de reductie der actieve seleninecarbonzuren toonde, dat het proces bij groote overmaat zoutzuur pseudomonomoleculair verloopt.

Van de eerste vier termen der  $\alpha$ -seleninecarbonzuren en van het  $\beta$ -seleninepropionzuur werden de eerste en de tweede *dissociatieconstanten* bepaald langs potentiometrischen weg. Bij onderlinge vergelijking der dissociatieconstanten van de  $\alpha$ -seleninecarbonzuren en het  $\beta$ -seleninepropionzuur werd een anomalie waargenomen. Een verklaring hiervoor werd gevonden in een attractie tusschen de twee zuurvormende groepen.

---

## SUMMARY

The first four terms of the alkylseleninic acids were prepared in the pure state. Their dissociation constants were determined by conductivity and potentiometric measurements. They give salts with bases and completely hydrolysable combinations with inorganic and strong organic acids. Concentrated hydrochloric acid changes methaneseleninic acid into dimethylselenodichloride.

The four simplest seleninecarboxylic acids were obtained by oxydation of the diselenodicarboxylic acids with nitric acid; their dissociation constants were measured by potentiometric titration. Those, possessing an asymmetric carbon atom were separated in their enantiomorphs. They are reduced by dilute hydrochloric acid and give diselenodicarboxylic acids; the velocity constants were measured.

---